



(19) DANMARK



(12) FREMLÆGGELSESSKRIFT (11) 149338 B

DIREKTORATET FOR  
PATENT- OG VAREMÆRKEVÆSENEN

(21) Patentansøgning nr.: 4854/81  
(22) Indleveringsdag: 03 nov 1981  
(41) Alm. tilgængelig: 05 maj 1982  
(44) Fremlagt: 05 maj 1986  
(86) International ansøgning nr.: -  
(30) Prioritet: 04 nov 1980 FR 8023524

(51) Int.Cl.⁴: D 06 L 3/02  
C 11 D 3/395  
C 01 B 15/037

(71) Ansøger: \*L'AIR LIQUIDE SOCIETE ANONYME POUR L'ETUDE ET L'EXPLOITATION DES PROCEDES  
GEORGES CLAUDE; Paris, FR.

(72) Opfinder: Jacques \*Tourdot; FR, Henry \*Carron; FR.

(74) Fuldmægtig: Patentbureauet Hofman-Bang & Boutard

(54) **Stabiliseringsmiddel til peroxidholdige produkter**

(57) Sammendrag:

4854-81

Stabiliseringsmidler til peroxidholdige produkter indeholder kolloidt magnesiumsilicat i forbindelse med diethylentriaminpentaeddikesyre, fortrinsvis 1-20 vægt-%, og med diethylentriaminpentamethylenphosphoniumsyre, fortrinsvis 1-15 vægt-%.

Stabiliseringsmidlerne finder især anvendelse i forbindelse med husholdningsvaskemidler og med midler til blegning og/eller vask inden for tekstilindustrien.

DK 149338 B

Den foreliggende opfindelse angår et stabiliseringsmiddel til peroxidholdige produkter, særligt under sådanne anvendelse til blegning og til vask af fibre og af (vævede) tekstiler. Disse stabiliseringsmidler er især beregnet til husholdnings- og industrielle vaskemidler.

Størsteparten af husholdningsvaskemidlerne indeholder en peroxidholdig forbindelse, såsom natriumperborat eller natriumpercarbonat, som har den virkning at forbedre fjernelsen af talrige pletter og at gengive til det vaskede materiale dets oprindelige hvidhed på grund af vaskeeffekten. Tilsvarende anvendes i tekstilindustrien i almindelighed bade indeholdende en peroxidholdig forbindelse, såsom hydrogenperoxid eller natriumperborat til blegning af ublegede tekstiler.

For at opnå den maximale blegeeffekt eller vaskeeffekt er det nødvendigt at stabilisere den peroxidholdige forbindelse godt. Denne stabiliserende virkning kan opnås ved tilsætning til vaskebadet af magnesiumsilicat, som hæmmer nedbrydningshastigheden for den peroxidholdige forbindelse. Magnesiumsilicatet tillader at bevare i blegebadet det maximale indhold af aktiv oxygen udover en temperatur i størrelsesordenen 60 °C, udover hvilken den peroxidholdige forbindelse når sin fulde effektivitet.

Man tilsætter magnesiumsilicat til vaskemidlet enten i forud fremstillet form eller dannet "in situ" ud fra natriumsilicat og et magnesiumsalt. Fremgangsmåden med dannelse "in situ" medfører i almindelighed en ru fornemmelse, fremkalder hvide områder ved farvning som følge af manglende hydrophilitet og forårsager aflejringer i blegeapparat eller vaskeapparat, hvilket kan medføre mekanisk slid på de blegede tekstilfibre.

Ifølge USA patentskrift nr. 3 860 391 tilhørende firmaet Benkiser-Knapsak har man foreslået en fremgangsmåde til blegning af tekstilfibre i et bad uden silicat, hvori pH reguleres til mellem 9 og 12, og hvori man tilsætter et stabiliseringsmiddel bestående af en blanding af en hydroxyalifatisk forbindelse indeholdende 2 til 6 carbon-atomer og en fosphoniumsyre valgt blandt sådanne, som består af en alkylenfosphoniumaminosyre, en hydroxyalkanfosphoniumsyre, et opløseligt salt af sådanne syrer eller blandinger af disse, idet den peroxidholdige forbindelse er hydrogenperoxid. I fransk patentskrift nr. 2 396 114 tilhørende firmaet "Manufacture de produits chimiques Protex" omtales præparater beregnet til stabilisering af hydrogenperoxidholdige bade bestående af i koncentreret form flydende og stabile formuleringer sammensat af natriumsilicat og et magnesiumkompleks, idet det omtalte magnesiumkompleks er opnået udfra fosphoniumsyrer, f.eks. diethylentriaminpentaphosphonsyre.

I fransk patentskrift nr. 2 420 593 tilhørende Kao Soap, som angår blegnings-præparater, som ikke ændrer farven af de behandlede tekstiler, foreslåes det at tilsætte især til natriumpercarbonat eller til additionsproduktet af 1,1,2,2-tetracarboxylatethan, tetranatriumsalt samt  $H_2O_2$  mindst en organoeddikesyreforbindelse og organophosphoniumsyre.

Fransk patentskrift nr. 2 140 213 tilhørende Monsanto angår på den anden side et stabiliseringsmiddel til nedbringelse af dekompositionen af en peroxidholdig forbindelse indeholdt i en vandig alkalisk opløsning. Dette middel er dannet ved en kombination af 1-hydroxy-ethylen-1,1-difosphoniumsyre også kaldet HEDP, nitrilotrieddikesyre også kaldet NTA og vandopløselige salte, samt et i vand opløseligt salt såsom magnesiumsulfat.

I fransk patentskrift nr. 1 420 462 tilhørende ansøgeren omtales en fremgangsmåde til stabilisering af peroxidholdige forbindelser ved hjælp af magnesiumsilicat under disses anvendelse ved blegning og ved vask af fibre og af (vævede) tekstiler, hvorved magnesiumsilicatet anvendes i forud dannet form i kolloid tilstand. Ifølge en udførelsesform for fremgangsmåden anvendes det forud dannede magnesiumsilicat i kolloid tilstand i forbindelse med små mængder af dimagnesiumsaltet af ethylendiamintetraeddikesyre.

Man har nu fundet, at i nærvær af kolloidt magnesiumsilicat udviser en kombination af et organoeddikesyre-sekvestreringsmiddel og et organophosphoniumsyre-sekvestreringsmiddel, begge anvendt i små mængder, synergistisk virkning på stabiliteten af blegebadet eller vaskebadet, samtidig med at formindskelsen af nedbrydningen af tekstilfibre-nes polymerisationsgrad i øvrigt forbliver tilfredsstillende.

Denne synergistiske virkning er særlig udpræget, når blegebadet eller vaskebadet samtidig indeholder spor af kobber og af jern.

Den foreliggende opfindelse angår således et stabiliseringsmiddel til peroxidholdige produkter, og baseret på kolloidt magnesiumsilicat, hvilket stabiliseringsmiddel er anvendeligt i husholdnings- og industrielle vaskemidler, og stabiliseringsmidlet ifølge opfindelsen er ejendommeligt ved, at det indeholder kolloidt magnesiumsilicat i forbindelse med diethylentriaminpentaeddikesyre (DTPA) eller vandopløseligt salte deraf, og med diethylentriaminpentamethyl-enphosphoniumsyre (DTPMP) eller vandopløselige salte deraf.

Man kan opnå særligt gode resultater med en stabiliserende blanding indeholdende 1-15 vægt-% sekvestreringsmiddel

af organophosphoniumtypen og 1-20 vægt-% sekvestre-  
ringsmiddel af organoeddikesyretypen: især med indhold af  
2-6 vægt-% af sekvestreringsmiddel af organophosphoniumty-  
pen og 1,5-8 vægt-% sekvestreringsmiddel af organoeddike  
5 syretypen.

Forsøg har vist, at der foreligger en relation mellem beva-  
relsen henholdsvis forbedringen af polymerisationsgraden  
(DP) for et tekstil og stabliseringen af den peroxidholdige  
forbindelse udtrykt ved den resterende procentandel af  
10 aktiv oxygen.

Sammenlignende forsøg udført under identiske forsøgsbetin-  
gelser har vist den overlegne effektivitet af stabilise-  
ringsmidlerne ifølge opfindelsen og den synergistiske  
virkning af disse præparater både i forhold til kolloidt  
15 magnesiumsilicat anvendt alene og til de binære forbindel-  
ser mellem kolloidt magnesiumsilicat og henholdsvis DIPA og  
DTPMP, og endvidere i forhold til den ternære blanding i-  
følge fransk patentskrift nr. 2 140 213.

	"DP"	Forøgelse
Uden stabiliseringsmiddel	1000	
Magnesiumsilicat alene	1040	40
Magnesiumsilicat + DTPA	1180	180
Magnesiumsilicat + DTPMP	980	NUL
Magnesiumsilicat + DTPA + DTPMP	1300	300
Magnesiumsulfat + NTA + HEDP	920	NUL

Det bemærkes, at stabiliseringsmidlet ifølge opfindelsen  
 muliggør opnåelse af en meget betydelig forøgelse af  
 polymerisationsgraden, medens den i fransk patentskrift  
 nr. 2 140 213 anførte blanding ikke fremkalder nogen for-  
 5 bedring i beskyttelsen af cellulosen.

Man har derudover iagttaget, at erstatningen af magnesium-  
 sulfat med magnesiumsilicat sammen med de sekvestreringsmid-  
 10 lerne NTA + HEDP, der er foreslået i ovennævnte patentskrift,  
 ligeledes udgør en blanding, der er ineffektiv med hen-  
 syn til beskyttelse af cellulosen.

I det efterfølgende er angivet eksempler til belysning af  
 opfindelsen.

#### EKSEMPEL 1

Der blev fremstillet præparater baseret på kolloidt mag-  
 15 nesiumsilicat med varierende indhold af DTPA og DTPMP.  
 Indholdende af DTPA og af DTPMP er anført i vægt-%  
 net på det rene produkt.

Nedenstående tabel 1 viser de procentvise andele i de forskellige fremstillede præparater.

Tabel 1

<u>Stabiliserende præparat</u>	<u>DTPA %</u>	<u>DTPMP %</u>
Nr.		
1	0	0
2	7,5	0
3	20	0
4	0	4,8
5	0	10,7
6	7	4,4
7	6,6	10
8	19,2	3,8
9	18,2	8,8

Præparat nr. 1 indeholder hverken DTPA eller DTPMP. Det drejer sig om et kontrol-præparat som tjener som reference ved måling af effektiviteten for de øvrige præparater.

Disse stabiliserende præparater blev undersøgt i et vaskeflottebad med følgende formulering:

Handelsvaskemiddel (uden peroxid)	:	5 g/l
Natriumperborat tetrahydrat	:	3 g/l
Stabiliserende præparat	:	0,2 g/l
Fe (opløseligt salt)	:	1,5 ppm
Cu (opløseligt salt)	:	1,5 ppm

Vaskeflottebadet holdes ved 90 °C igennem 1 time. Derpå fortsætter man med kvantitativ måling af den resterende aktive oxygenmængde (OA) i forhold til den mængde aktivt oxygen, som oprindeligt var indeholdt i badet.



Resultaterne i tabel 2 viser, at den stabiliserende evne og forøgelsen af OA ikke stiger på kontinuert måde som funktion af forøgelsen af indholdet af DTPA og af DTPMP i præparaterne.

- 5 Man bemærker f.eks., at præparaterne nr. 5, 6 og 8 har samme stabiliserende evne og samme forøgelse af OA, medens summen af procentandelene af DTPA og DTPMP henholdsvis er 10,7 %, 11,4 % og 23 %.

### EKSEMPEL 3

- 10 Den synergistiske effekt mellem de to sekvestreringsmidler er særlig markeret for præparat nr. 6, hvilket belyses ved tabel 3.

Tabel 3

<u>Præparat.</u>	<u>DTPA</u>	<u>DTPMP</u>	<u>Stabiliserende evne</u>	<u>Forøgelse af OA</u>
<u>Nr.</u>	<u>%</u>	<u>%</u>		
2	7,5	0	24 %	20 %
4	0	4,8	15 %	11 %
(2 + 4) ?	7,5	4,8	39 %	31 %
6	7	4,4	57 %	53 %

- 15 Tabel 3 viser, at summen af resultaterne for præparaterne nr. 2 og nr. 4, som svarer til det hypotetiske præparat (2 + 4) ? klart er lavere med hensyn til stabiliserende evne og forøgelse af OA i forhold til resultaterne for præparat nr. 6, som faktisk indeholder procentandele af DTPA og DTPMP, der er noget mindre end procentandelene af DTPA og DTPMP for det hypotetiske præparat (2 + 4) ?.

- 20 Synergismen mellem DTPA og DTPMP ved forholdsvis lave indhold er særlig fordelagtig i økonomisk henseende, eftersom DTPMP er væsentligt dyrere end DTPA.

Præparat nr. 6, som kun indeholder 4,4 % DTPMP har samme stabiliserende evne og samme forøgelse af OA som f.eks. præparat nr. 5, der indeholder 10,7 % DTPMP.

#### EKSEMPEL 4

5 Dersom man betragter nedbrydningen af tekstilfiberen i løbet af successive vaskebehandlinger og mere specielt formindskelsen af polymerisationsgraden (DP) for cellulosen i bomuld, genfinder man ikke en lige så klar synergistisk effekt; men resultaterne viser imidlertid, at kombinationen af  
10 DTPA og af DTPMP med lave indhold og i vel fastlagte mængdeforhold fører til tilfredsstillende resultater. Forsøgene angående formindskelsen af bomulds-cellulosens DP blev udført efter følgende forsøgsplan:

15 Man underkaster tekstilstykker 10 på hinanden følgende vaskninger ved 90 °C i 40 minutter i et apparat med navnet "Terg-O-tometer", idet vaskeflottebadet havde følgende sammensætning:

- handels-vaskemiddel:	5 g/l
(uden peroxid)	
- natriumperborat, tetrahydrat:	3 g/l
- stabiliserende præparat:	0,2 g/l
- Fe (opløseligt salt)	1,5 ppm
- Cu (opløseligt salt)	1,5 ppm

20 De afprøvede tekstilstykker er fremstillet af tekstilmaterialet EMPA 301 : det drejer sig her om et reference-textilmateriale af bomuld, som anvendes indenfor tekstil- og blegningsindustrien; dette materiale leveres af Laboratoire Fédéral d'Essais des Matériaux de l'Institut de Recherches de St Gall i Schweiz.

Cellulosens polymerisationsgrad bestemmes iøvrigt ved en metode, som er beskrevet i den franske norm AFNOR T 12005. DP-værdien af materialet EMPA 301 var fra begyndelsen før vaskningerne på 1850. De ved dette eksperiment opnåede resultater er samlet i tabel 4.

5

TABEL 4

<u>Præparat Nr.</u>	<u>DP efter 10 vaskninger</u>	<u>Resterende DP i %</u>
Uden stabiliseringsmiddel	670	36,2
1	700	37,8
2	960	52,0
3	1010	54,6
4	800	43,2
5	1120	60,5
6	1140	61,6
7	1350	73,0
8	1180	63,8
9	1360	73,5

Resultaterne i tabel 4 viser, at den resterende DP i almindelighed afhænger af den samlede mængde af sekvestreringsmiddel DTPA og DTPMP, som foreligger i præparatet. DTPMP har en mere udpræget virkning end DTPA på bevaringen af DP.

10

Den synergistiske virkning er mindre udpræget, omend f.eks. præparat nr. 6 fører til en resterende DP på 61,6 %, og således klart er bedre med hensyn til resterende DP opnået med præparat nr. 2 (52 %) og med præparat nr. 4 (43,2 %).

15

#### EKSEMPEL 5 (sammenligningseksempel)

Man har søgt at sammenligne effektiviteten af forskellige stabiliserende præparater for peroxidholdige produkter,

især under deres anvendelse til blegning og til vaskning af fibre og af (vævede) tekstiler.

I overensstemmelse med fransk patentskrift nr. 2 140 213 eksempel 5, tabel 3 (6) anvendes en stabiliserende opløsning indeholdende 36,1 % af 1 mol NTA, 0,47 mol magnesium (stammende fra et opløseligt salt, magnesiumsulfat) og 0,3 mol HEDP. Det vil sige en opløsning, som indeholder efter vægt 24 % af 90 % NTA, 15,8 %  $MgSO_4$ , 7  $H_2O$  og 14,1 % af 60% HEDP.

Ifølge den foreliggende opfindelse består det stabiliserende præparat af 78 % kolloidt magnesiumsilicat, 14,5 % DTPA i 40 % opløsning (natriumsalt) og 7,5 % DTPMP i 50 % opløsning.

For at verificere effektiviteten af forskellige stabiliserende præparater gennemførte man en rækkefølge af vaskninger af tekstilmaterialet EMPA 301 i nærvær af jern og af kobber.

I det omtalte apparat "Terg-0-tometer" underkaster man tekstilstykkerne en rækkefølge af vaskninger ved 90 °C igennem 40 minutter heri indberegnet tiden til temperaturstigningen (ca. 30 minutter), i et vaskeflottebad med følgende sammensætning:

- kvaliteten af vandet	:	destilleret vand
- handels-vaskemiddel (uden peroxid)	:	5 g/l
- natriumperborat, tetrahydrat	:	3 g/l
- jern (jernsulfat)	:	1,5 ppm
- kobber (kobbersulfat)	:	1,5 ppm
- tekstilmateriale	:	28 g pr. liter bad

Nedbrydningen af cellulose blev bedømt ved bestemmelse af polymerisationsgraden DP efter 5 påfølgende vaskninger i nærvær af hvert af de stabiliserende præparater.

Det i fransk patentskrift nr. 2 140 213 omtalte eksempel anvender en dosering på 2 g/l af det stabiliserende præparat i et bad, som indeholder 22 g 35 %  $H_2O_2$  per liter.

5 Der er kun anvendt 0,2 g/l af det omtalte stabiliserende præparat i sammenligning med den samme mængde for den foreliggende opfindelse grundet på det overordentligt meget lavere indhold af aktivt oxygen, nemlig 300 mg/l i stedet for 3600 mg/l ved den kendte teknik.

De opnåede resultater er anført i tabel 5.

Tabel 5

Forsøg nr.	Præparat						OA % reste- rende	DP
	Silicat Mg mg/l	DTPA 40 % mg/l	DTPMP 50 % mg/l	NTA 90 % mg/l	HEDP 60 % mg/l	MgSO <sub>4</sub> , 7H <sub>2</sub> O mg/l		
1	-	-	-	-	-	-	0	1000
2	200	-	-	-	-	-	0	1040
3	200	37,5	-	-	-	-	35	1180
4	200	-	19	-	-	-	8	980
5	200	37,5	19	-	-	-	45	1300
6	200	-	-	17	-	-	11	990
7	200	-	-	-	16	-	1	1040
8	200	-	-	17	16	-	5	1010
9	200	-	19	17	-	-	26	1110
10	200	37,5	-	-	16	-	33	1140
11	-	-	-	58	28	32	10	920

DP = polymerisationsgrad; OA % resterende aktivt oxygen

Aflæsning af de i denne tabel viste talværdier påviser den synergistiske effekt af forbindelsen i præparatet ved forsøg nr. 5 ifølge den foreliggende opfindelse: kolloidt magnesiumsilicat+DTPA+DTPMP, medens man ikke opnår nogen for-

bedring af beskyttelse af cellulosen i forsøgene nr. 8 og nr. 11: henholdsvis med sammenblandingerne kolloidt magnesiumsilicat + NTA + HEDP og magnesiumsulfat + NTA + HEDP.

- 5 Derudover konstaterer man, at under forsøgsbetingelserne i forsøg nr. 5 er natriumperborat bedre stabiliseret end ved de andre forsøg. Ved forsøg nr. 5 er den resterende mængde aktivt oxygen 45 %, medens den kun er 5 og 10 % ved forsøgene nr. 8 og 11.

P a t e n t k r a v :  
-----

- 5 1. Stabiliseringsmiddel til peroxidholdige produkter, og baseret på kolloidt magnesiumsilicat, k e n d e t e g n e t ved, at det indeholder kolloidt magnesiumsilicat i forbindelse med diethylentriaminpentaeddikesyre eller vandopløselige salte heraf og med diethylentriaminpentamethylenphosphoniumsyre eller vandopløselige salte heraf.
- 10 2. Stabiliseringsmiddel ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at diethylentriaminpentaeddikesyren indgår i midlet med 1-20 vægt-%, og at diethylentriaminpentamethylenphosphoniumsyren indgår med 1-15 vægt-%.
- 15 3. Stabiliseringsmiddel ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at det indeholder 1,5-8 vægt% diethylentriaminpentaeddikesyre og 2-6 vægt-% diethylentriaminpentamethylenphosphoniumsyre.
4. Anvendelse af stabiliseringsmidlet ifølge et hvilket som helst af kravene 1-3 i husholdnings- og industrielle vaske midler.

Fremdragne publikationer:  
-----